

⑥1

Int. Cl.: C 07 c, 45/10

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

⑥2

Deutsche Kl.: 12 o, 7/03

⑩

Offenlegungsschrift 2062 703

⑪

Aktenzeichen: P 20 62 703.6

⑫

Anmeldetag: 19. Dezember 1970

⑬

Offenlegungstag: 1. Juli 1971

Ausstellungsriorität: —

⑯0 Unionspriorität

⑯2 Datum: 22. Dezember 1969

⑯3 Land: V. St. v. Amerika

⑯1 Aktenzeichen: 887370

⑯4 Bezeichnung: Hydroformylierungsverfahren

⑯61 Zusatz zu: —

⑯62 Ausscheidung aus: —

⑯71 Anmelder: Union Carbide Corp., New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter: Schalk, W., Dr.; Wirth, P., Dipl.-Ing.; Dannenberg, G. E. M., Dipl.-Ing.;
Schmied-Kowarzik, V., Dr.; Weinhold, P., Dr.; Gudel, D., Dr.;
Patentanwälte, 6000 Frankfurt

⑯72 Als Erfinder benannt: Pruett, Roy Lavelle, Charleston, W. Va.; Smith, James Allbee,
Cleveland Heights, Ohio (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 2062 703

2062703

PATENTANWÄLTE

DR. W. SCHALK · DIPLO.-ING. P. WIRTH · DIPLO.-ING. G. DANNENBERG
DR. V. SCHMIED-KOWARZIK · DR. P. WEINHOLD · DR. D. GUDEL

6 FRANKFURT AM MAIN.
GR. ESCHENHEIMER STRASSE 39

SK/SK
C-7933-G

Union Carbide Corporation
270 Park Avenue
New York, N.Y. 10 017 / USA

Hydroformylierungsverfahren

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Verbesserung im Oxo-Verfahren zur Herstellung oxygenierter (sauerstoffhaltiger), Aldehyde umfassender Produkte unter Verwendung von Rhodium in Komplex-Kombination mit Kohlenmonoxyd und Triorganophosphorliganden als Katalysator dafür.

Verfahren zur Herstellung von Reaktionsmischungen aus wesentlichen Mengen an Aldehyden und mehrfach geringeren Mengen an Alkoholen durch Reaktion olefinischer Verbindungen mit Kohlenmonoxyd und Wasserstoff bei erhöhten Temperaturen und Drucken in Anwesenheit bestimmter Katalysatoren sind in der Technik bekannt. Die gebildeten Aldehyde und Alkohole entsprechen gewöhnlich den Verbindungen, die durch Addition einer Carbonyl- oder Carbinolgruppe an ein olefinisch ungesättigtes Kohlenstoffatom im Ausgangsmaterial mit gleichzeitiger Sättigung der olefinischen Bindungen erhalten werden. Eine Isomerisation der Olefinbindung kann unter bestimmten Bedingungen in unterschiedlichem Maße erfolgen, wobei entsprechend variierte Produkte erhalten werden. Diese Verfahren sind in der Industrie unter verschiedenen Namen bekannt, wie Oxo-Verfahren oder -Reaktion, Oxidation und/oder Hydroformylierung.

109827/1968

- 2 -

Ein Nachteil der bekannten Hydroformylierungsverfahren ist ihre Abhängigkeit von der Verwendung von Katalysatoren, wie Kobaltoctacarbonyl, die außergewöhnlich hohe Arbeitsdrücke erfordern, um diese Katalysatoren in stabiler Form zu halten. Ein weiterer Nachteil ist die Schwierigkeit, Hydroformylierungsprodukte mit einem relativ hohen Verhältnis von normalen zu verzweigtkettigen Isomeren zu erhalten.

In der Anmeldung P 17 930 69.7

ist ein neues Verfahren zur Herstellung oxygenierter, Aldehyde umfassender Produkte, die in hohes Verhältnis von normalen zu iso- oder verzweigtkettigen Isomeren aufweisen, beschrieben. Bei diesem Verfahren werden bestimmte Rhodium-Komplexverbindungen verwendet, um in Anwesenheit von Triorganophosphorliganden die Oxo-Reaktion zur Umsetzung olefinischer Verbindungen mit Wasserstoff und Kohlenmonoxyd unter einem definierten Schema von Variablen wirksam zu katalysieren. Diese Variablen umfassen: (1) den Rhodium-Komplekskatalysator, (2) die olefinische Beschickung, (3) den Triorganophosphorliganden und seine Konzentration, (4) den relativ niedrigen Temperaturbereich, (5) den relativ niedrigen Gesamtgasdruck und (6) die durch Wasserstoff und Kohlenmonoxyd ausgeübten Teildrücke.

Zu den Katalysatoren, die in dem in der genannten Anmeldung beschriebenen Verfahren verwendet werden können, gehören viele verschiedene Verbindungen, die im wesentlichen aus Rhodium in Komplexkombination mit Kohlenmonoxyd und bestimmten Triorganophosphorlagenden, wie z.B. Triphenylphosphin, bestehen. Eine typische, aktive Katalysatorart ist Hydridocarbonyltris-(triphenyl)-phosphin-rhodium-(I) mit der Formel $\text{Rh}(\text{CO})(\text{P}_3)_3$. Das Verfahren wird auch in Anwesenheit von überschüssigem Triorganophosphorliganden durchgeführt, der gegebenenfalls als Modifizierungsmittel oder Kokatalysator und/oder

- 3 -

Verdünnungsmittel angesehen werden kann. Nach diesem Verfahren erhält man, wie oben erwähnt, ein unerwartet hohes Verhältnis von normalen zu iso-verzweigten Isomeren in den Aldehydprodukten bei großtechnisch günstigen Reaktionsgeschwindigkeiten und -wirksamkeiten.

Bekanntlich ist Rhodium (als Element oder in kombinierter Form) außergewöhnlich teuer. Daher muß ein großtechnisch erfolgreiches Oxo-Verfahren auf der Basis von Rhodium-Komplexbalkatalysatoren äußerst wirksam sein. Die Durchführung solcher Verfahren sollte keinen Rhodiumverlust mit sich bringen oder eine häufige Regeneration von Rhodium und/oder rhodiumhaltigen Verbindungen für eine geeignete katalytische Komplexform notwendig machen.

Weiterhin sollte der teure Rhodiumkomplex im Reaktionmedium gelöst und somit den Reaktionsteilnehmern während der anfänglichen sowie der zurückgeföhrten Berührung verfügbare bleiben. Ein handelsübliches Oxo-Verfahren auf der Basis einer Katalyse mittels Rhodiumkomplex würde selbstverständlich schweren Unzulänglichkeiten und wirtschaftlichen Nachteilen, wenn nicht gar einem wirtschaftlichen Versagen, unterliegen, wenn sich der rhodiumhaltige Katalysator langsam, z.B. durch Ausfällung, Reduktion zu metallischem Rhodium usw., von der Lösung freimachen würde.

Es gab daher gute Gründe, die wirksame oder aktive Rhodiumverbindung als Lösung in einem organischen Träger in die Oxo-Reaktionszone einzuführen. Wie aus der neueren Literatur bekannt, kann der aktive Katalysator vorgebildet und dann in das Reaktionsmedium eingeführt werden; oder man kann den wirksamen Katalysator *in situ* während der Hydroformylierungsreaktion herstellen. Im letzteren Fall kann z.B. (2,4-Pentandionato)-dicarbonyl-rhodium-(I) in die Reaktionszone eingeführt werden, wo es unter den Arbeits-

- 4 -

bedingungen mit dem Triorganophosphorliganden, z.B. Triphenylphosphin, zur Bildung des aktiven Katalysators, wie z.B. Hydridocarbonyltris-(triphenylphosphin)-rhodium-(I), reagiert.

Im Verfahren der oben genannten Anmeldung wird angegeben, daß bei der Durchführung des beschriebenen Verfahrens die Verwendung von normalerweise flüssigen, inerten organischen Lösungsmitteln zweckmäßig sein kann. Solche organischen Lösungsmittel umfassen Toluol, Xylol, Pyridin, Tributylamin, 2-Methyl-5-äthylpyridin, Diäthylsuccinat, Methylisobutylketon, tert.-Butanol, 1-Butanol, Äthylbenzoat, Tetralin, Acetonitril, Mischungen aus Benzonitril und Tetralin usw. Obgleich relativ hohe Verhältnisse des aldehydischen Produktes an normalen/iso Isomeren erhalten werden, war die Produktmischung bei Beendigung der Reaktion, entweder bei Zimmertemperatur oder der gewählten Arbeitstemperatur, z.B. 80°C., entweder von Natur leicht wölkig, oder es war eine merkliche Ausfällung eingetreten. Die Elementaranalyse zeigte, daß diese Feststoffe (Wolkigkeit oder Niederschlag) Rhodium enthielten. In manchen Fällen schien sich ein Feststoff in Form eines "polymeren" Rhodiumkomplexes gebildet zu haben; in anderen Fällen war der gebildete Feststoff ähnlich einer aktiven Form der Rhodiumkomplexverbindung. Solche Feststoffe können im System verloren gehen, sich in kleinen Spalten absetzen, Ventile verstopfen usw. Tatsächlich könnte ein großtechnisch wirksames Oxo-Verfahren den Verlust selbst geringer Rhodiummengen nicht tolerieren.

Ein weiterer Nachteil der Einführung der Rhodiumverbindung als Lösung in einer äußerlichen organischen Flüssigkeit war die offensichtliche Forderung, das oxygenierte Produkt von dieser organischen Flüssigkeit abzutrennen. Die anfängliche Einführung einer katalytischen Lösung in äußerlichen organischen Flüssigkeiten in die Oxo-Reaktionszone ist denkbar. Ein echtes großtechnisches

109827 / 1968

2062703

- 5 -

Oxo-Verfahren erfordert jedoch die kontinuierliche oder absatzweise Katalysatoreinführung in Form von frischem Katalysator, regeneriertem Katalysator oder in einem Rückführungsstrom enthaltenen Katalysator. Daher stellt die Abtrennung oder Auf trennung von oxygeniertem Produkt und äußerlicher organische Flüssigkeit eine Schwierigkeit dar, die bei der Berechnung der Gesamtwirtschaftlichkeit eines großtechnischen Verfahrens berücksichtigt werden muß.

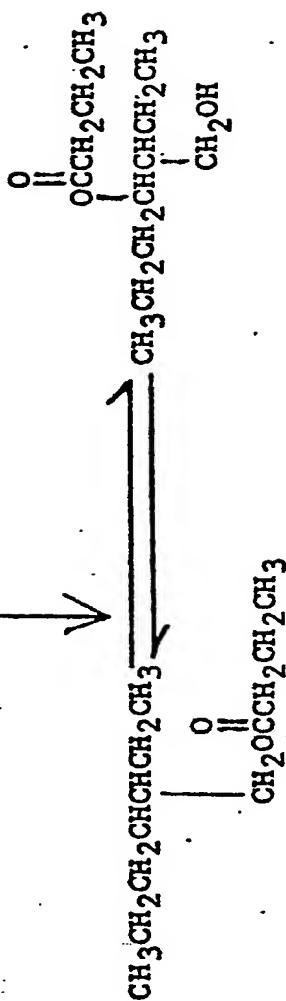
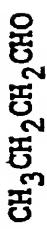
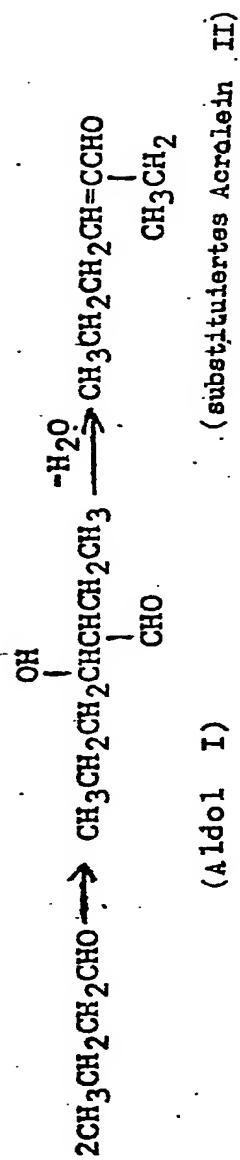
Es war daher völlig unerwartet und unvorhersehbar festzustellen, daß eine aktive Rhodiumkomplexverbindung als Lösung in einer komplexen Mischung hoch siedender flüssiger Kondensationsprodukte in die Hydroformylierungszone eingeführt werden kann. Außerdem lieferte nicht nur die Hydroformylierungsreaktion ein hohes Verhältnis des aldehydischen Produktes von normalen zu isomeren Isomeren über lange Zeiten hinweg, sondern auch die kontinuierliche Rückführung der Rhodiumverbindung in wesentlichen Mengen dieser Kondensationsprodukte brachte keine merkliche Ausfällung des Rhodiums in irgend einer Form mit sich. Weiterhin wurde über lange Arbeitsperioden keinerlei Verlust der Katalysatorlebensdauer festgestellt. Außerdem ist die Verwendung solcher Kondensationsprodukte als Medium zum Löslichmachen des rhodiumhaltigen Katalysators vom Standpunkt aus vorteilhaft, daß äußerliche organische Flüssigkeiten gegebenenfalls vollständig von der Hydroformylierungszone ausgeschlossen werden können. Da das erfindungsgemäß neue Verfahren in einer bevorzugten Ausführungsform auch die Verwendung von überschüssigem oder freiem Triorganophosphorliganden im Reaktionsmedium in Betracht zieht, war es überraschend festzustellen, daß der Rhodiumkomplexe katalysator seine Wirksamkeit und Löslichkeit in einer Lösung solch unähnlicher Flüssigkeiten über lange Zeiten kontinuierlichen Arbeitens hinweg behielt.

109827 / 1968

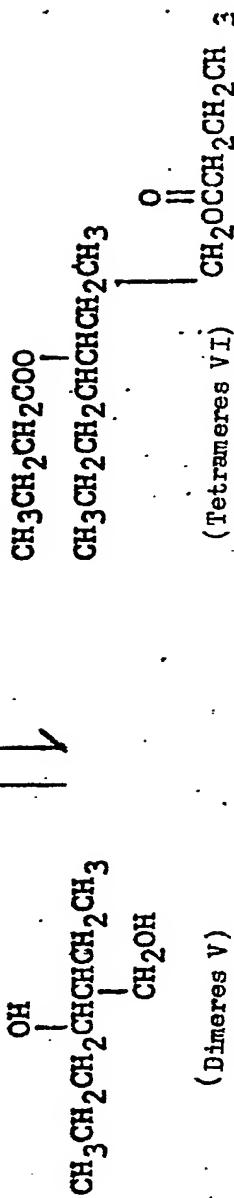
Der Kürze und Einfachheit halber sei hier einmal die Hydroformylierung von Propylen zur Bildung oxygenierter Produkte als Beispiel genommen, die ein hohes Verhältnis von normalen zu Isobutyraldehyden enthalten. Die Arbeitsbedingungen dieses Hydroformylierungsverfahrens sind im wesentlichen ähnlich denen in der genannten Patentanmeldung beschriebenen. Das heißt, es handelt sich um eine mittels eines Rhodiumkomplexes katalysierte, wirksame Hydroformylierung bei relativ niedrigem Druck, die unter den angewendeten milden Arbeitsbedingungen nur geringe Mengen an Nebenprodukten bildet. Da die aldehydischen Produkte jedoch selbst reaktionsfähige Verbindungen sind, unterziehen sie sich sogar in Abwesenheit von Katalysatoren und bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen langsam Kondensationsreaktionen unter Bildung hoch siedender flüssiger Kondensationsprodukte. Ein Teil des aldehydischen Produktes ist daher in verschiedenen, im folgenden dargestellten Reaktionen unter Verwendung von z.B. n-Butyraldehyd beteiligt:

2062703

- 7 -

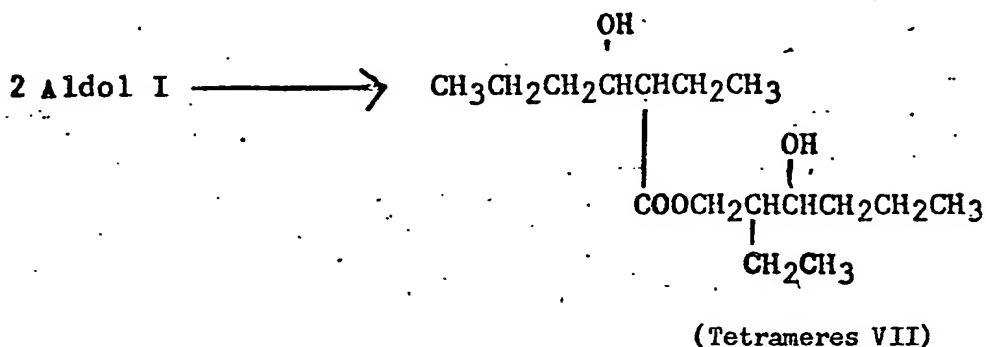


(Trimeres III)



109827/1968

Weiterhin kann sich das Aldol I der folgenden Reaktion unterziehen



Die in Klammer gesetzten Namen in den obigen Gleichungen "Aldol I", "substituiertes Acrolein II" usw. dienen nur der Zweckmäßigkeit.

Das Aldol I wird durch eine Aldolkondensation gebildet; das Trimere III und Tetramere VII werden über Tischenko-Reaktionen bildet; das Trimere IV durch eine Umesterungsreaktion; das Dimere V und Tetramere VI werden durch Dismutationsreaktion gebildet. Die Hauptkondensationsprodukte sind das Trimere III, das Trimere IV und das Tetramere VII, wobei geringere Mengen der anderen Produkte anwesend sind. Diese Kondensationsprodukte enthalten daher wesentliche Mengen an hydroxylischen Verbindungen, wie z.B. durch das Trimere III und IV und das Tetramere VII dargestellt wird.

Es ist äußerst zweckmäßig, das substituierte Acrolein II auf niedrigen Konzentrationen, z.B. unter etwa 5 Gew.-%, zu halten, da festgestellt wurde, daß eine Ansammlung dieses Produktes zur Beeinträchtigung der Lebensdauer des Rhodiumkomplexkatalysators neigt. Ein Auftrennen der die hoch siedenden, flüssigen Kondensationsprodukte ausmachenden Komponenten kann nach den üblichen Verfahren erfolgen.

- 9 -

Neuerliche Veröffentlichungen lehren tatsächlich gegen eine oder vermeiden die Erwähnung einer Verwendung wesentlicher Mengen hydroxylischer Verbindungen oder carboxylierischer Verbindungen als Lösungsmittel für Oxo-Katalysatoren aus Rhodium in Komplexbildung mit Kohlenmonoxyd und Triorganophosphorliganden. So heißt es in der belgischen Patentschrift 714 275:

"Das flüssige Medium ist vorzugsweise nicht eine hydroxylische Verbindung, z.B. ein Alkohol, wie Butanol, oder eine carboxylierische Verbindung, wie Propionsäure, da diese Klasse von Verbindungen mit den Aldehydprodukten oder Nebenprodukten der Reaktion reagiert. Das Lösungsmittel enthält vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 2 Gew.-%, an hydroxylischen Verbindungen."

In der US-Patentschrift 3 239 566 heißt es in der Diskussion über die Verwendung von Lösungsmitteln wie folgt:

"Erfindungsgemäß können jedoch Lösungsmittel, die inert sind oder die in keinem wesentlichen Umfang unter den angewendeten Bedingungen die gewünschte Hydroformylierungsreaktion stören, verwendet werden. Im Verfahren können gesättigte flüssige Kohlenwasserstoffe sowie Ketone, Äther usw., als Lösungsmittel verwendet werden."

In einer bevorzugten Ausführungsform beruht die vorliegende Erfindung auf der Feststellung, daß der kostspielige Rhodiumkomplexkatalysator als katalytisch aktive Lösung in hoch siedenden flüssigen Kondensationsprodukten mit oder ohne Triorganophosphorliganden in die Hydroformylierungszone eingeführt werden kann. Diese hoch siedenden flüssigen Kondensationsprodukte stammen aus Kondensationsreaktionen von C₃ bis C₂₀ Alkanalen, vorzugsweise

C_3 bis C_{10} Alkanalen. Diese Reaktionen umfassen die oben erwähnte Aldolkondensation, Tischenko-Reaktion, Umesterung und/oder Dismutation. So stellen die hoch siedenden flüssigen Kondensationsprodukte eine komplexe Mischung dar, die wesentliche Mengen des entsprechenden Trimeren III, Trimeren IV und/oder Tetrameren VII sowie geringere Mengen an entsprechendem Aldol I, substituiertem Acrolein II, Dimerem V und/oder Tetramerem VI enthält. Wie erwähnt, wird das substituierte Acrolein II zweckmäßig auf niedrigen Konzentrationen gehalten. Das Auftrennen der verschiedenen Komponenten in dieser komplexen Mischung von Kondensationsprodukten kann nach bekannten Verfahren erfolgen. Gegebenenfalls können die verschiedenen, in geringer Menge vorliegenden Komponenten von der Mischung entfernt werden.

Die hoch siedenden flüssigen Kondensationsprodukte können vor-gebildet und dann als Lösungsmittelmedium zur Einführung der Rhodiumverbindung in die Hydroformylierungszone verwendet werden. Man kann die hoch siedenden flüssigen Kondensationsprodukte auch als Rückstandsprodukte aus der Abstrippstufe gewinnen und dann als Lösungsmittelmedium verwenden, um die Rhodiumverbindung in die Hydroformylierungszone zu führen.

Im allgemeinen ist es oft zweckmäßig, eine Lösung aus hoch siedenden flüssigen Kondensationsprodukten und Triorganophosphorliganden als Lösungsmittelmedium für die Rhodiumverbindung zu verwenden. Solche Lösungen können wesentliche Mengen des Triorganophosphorliganden, z.B. bis zu etwa 35 Gew.-% oder gegebenenfalls mehr, enthalten. In bestimmten Fällen ist es auch zweckmäßig, geringere Mengen eines organischen, normalerweise flüssigen und während des Hydroformylierungsverfahrens inerten Lösungsmittels, wie Toluol, Cyclohexanon usw., zu verwenden.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform wurde gefunden, daß eine Lösung der Rhodiumverbindung in hoch siedenden flüssigen Kondensationsprodukten mit oder ohne Triorganophosphorligand mit/ohne aldehydische Produkte (aus der Hydroformylierungsreaktion) aus dem Hydroformylierungssystem gewonnen und kontinuierlich oder absatzweise über äußerst lange Zeiten zur Hydroformylierungszone zurückgeführt werden kann, ohne daß ein merklicher Verlust an Rhodium, eine Verkürzung der Katalysatorlebensdauer, ein Verlust an Reaktionsgeschwindigkeit oder Wirksamkeit feststellbar ist. Dies ist eine entscheidende Feststellung, da ein handelsübliches Oxo-Verfahren auf der Basis einer Katalyse mittels eines Rhodiumkomplexes äußerst wirksam sein muß und praktisch keinen Verlust an Rhodium bei gleichzeitiger Aufrechterhaltung einer maximalen Katalysatoraktivität und -löslichkeit mit sich bringen darf.

Diese Rückführung kann kontinuierlich oder absatzweise durchgeführt werden. Zeitweilig kann es zweckmäßig sein, einen Teil des Rückführungsstromes zur Regenerierung des Rhodiumkatalysators, zur Verhinderung einer außergewöhnlichen Ansammlung der hoch siedenden flüssigen Kondensationsprodukte usw. abzuziehen. Weiterhin kann es zweckmäßig sein, frischen Rhodiumkatalysator entweder dem Rückführungsstrom oder getrennt zur Hydroformylierungszone zuzugeben. Die Temperatur des Rückführungsstromes scheint nicht entscheidend zu sein und kann von etwa 20°C. bis zur maximalen, im Betracht kommenden Oxo-Temperatur oder höher variieren. Es ist zweckmäßig, daß der Rückführungsstrom eine Lösung aus den Kondensationsprodukten, dem Triorganophosphorliganden und den aldehydischen Produkten ist. In dieser Hinsicht kann der Rückführungsstrom große Mengen an Liganden und aldehydischen Produkten tolerieren, so kann z.B. ein Hauptgewichtsanteil des Rückführungsstromes den Triorganophosphorliganden plus aldehydische Produkte umfassen.

Zu Anfang kann die Hydroformylierungsreaktion in Abwesenheit oder Anwesenheit geringer Mengen hoch siedender flüssiger Kondensationsprodukte als Lösungsmittel für den Rhodiumkomplex durchgeführt werden, oder sie kann mit bis zu etwa 70 Gew.-% oder sogar bis zu etwa 90 Gew.-% oder mehr dieser Kondensationsprodukte, bezogen auf das gesamte flüssige Medium, durchgeführt werden. Dadurch kann das mit Rhodium katalysierte Oxo-Verfahren in einen großtechnisch praktischen Bereich geführt werden, da der kostspielige Rhodiumkomplexkatalysator aktiv und in gelöster Form (in diesen Kondensationsprodukten) gehalten wird und den Reaktionsteilnehmern während der anfänglichen sowie der Rückführungsberührung zur Verfügung steht.

Die hier verwendete Bezeichnung "hoch siedende flüssige Kondensationsprodukte" bezieht sich auf die komplexe Mischung hoch siedender flüssiger Produkte aus den Kondensationsreaktionen von C₃ bis C₂₁ Alkanalen, vorzugsweise C₄ bis C₁₀ Alkanalen, wie sie z.B. durch die oben genannte Reihe von Gleichungen unter Verwendung von n-Butyraldehyd als Beispiel dargestellt werden. Wie erwähnt, können diese Kondensationsprodukte weiterhin vorgebildet oder *in situ* im Oxo-Verfahren hergestellt werden. In diesen hoch siedenden flüssigen Kondensationsprodukten ist der Rhodiumkomplexkatalysator löslich und zeigt über eine lange Dauer der kontinuierlichen Hydroformylierung eine ausgezeichnete Lebensdauer. Von den die hoch siedenden flüssigen Kondensationsprodukte ausmachenden Komponenten sind die als Trimeres III, Trimeres IV und Tetrameres VII bezeichneten hydroxylischen Verbindungen die hauptsächlichen.

Beim Hydroformylierungsverfahren wird (1) ein α -Olefin mit 2-20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2-10 Kohlenstoffatomen (2) mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff (3) in Anwesenheit einer katalytischen Menge eines Komplex-Katalysators, der im wesentlichen aus Rhodium in Komplexkombination mit Kohlenmonoxid und einem Triorganophosphorliganden besteht, wobei jeder Organo- teil einwertig durch ein Kohlenstoffatom oder ein aliphatisches ätherisches Sauerstoffatom an das Phosphoratom gebunden ist, wobei das Phosphoratom ein verfügbares Paar Elektronen besitzt und wobei das Triorganophosphorligand einen Δ_{HNP} Wert von mindestens etwa 425 besitzt, (4) in Anwesenheit hoch siedender flüssiger Kondensationsprodukte als Lösungsmittel für den Katalysator in (5) einem Verhältnis von mindestens 2 mol freier Triorganophosphorverbindung der obigen Definition pro Mol Rhodium (6) bei einer Temperatur zwischen etwa 50-145°C. (7) bei einem Gesamtdruck aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff unter etwa 31,5 Ata und einem Kohlenmonoxydteildruck nicht über etwa 75 % des Gesamtdruckes in Berührung gebracht, (9) wodurch die α -olefinische Verbindung mit dem Kohlenmonoxid und Wasserstoff unter Bildung oxygrierter Produkt umgesetzt wird, die reich an normalen Aldehyden sind, die ein Kohlenstoffatom mehr als die α -olefinische Verbindung haben.

Es ist wesentlich, daß die oben genannten Triorganophosphorliganden einen Δ_{HNP} Wert von mindestens etwa 425, vorzugsweise mindestens etwa 500, besitzen. Unter " Δ_{HNP} " wird die Differenz im Halbneutralisationspotential zwischen dem betreffenden Liganden und N,N'-Diphenylguanidin gemäß Bestimmung nach dem Verfahren von C.A. Streuli in Analytical Chemistry, 32, 985-987 (1960) bestanden. Der Δ_{HNP} Wert ist ein Maß für die Basizität des Liganden. So besitzen z.B. die relativ stark basischen phosphorhaltigen Liganden

einen Δ HNP Wert wesentlich unter 425 und ergaben erfindungsgemäß unwirksame Komplexe, wie dies durch ein Fehlen einer merklichen Reaktionsgeschwindigkeit und/oder niedrigen Verhältnissen von normalen zur verzweigtkettigen aldehydischen Isomeren angezeigt wurde. Phosphorhaltige Liganden mit einem Δ HNP Wert von mindestens etwa 425, und vorzugsweise mindestens etwa 500, sind relativ weniger basische Verbindungen. Die aus diesen Liganden hergestellten Komplex-Katalysatoren katalysierten das erfindungsgemäße Verfahren in wirksamer Weise und ergaben eine Produktmischung mit einem hohen Verhältnis von normalen zu verzweigtkettigen aldehydischen Isomeren.

Die folgende Tabelle A zeigt die Δ HNP Werte verschiedener phosphorhaltiger Liganden.

Tabelle A

| Ligand | HN _P ⁽¹⁾ |
|---|--------------------------------|
| P(CH ₃) ₃ | 114 |
| P(C ₂ H ₅) ₃ | 111 |
| P(n-C ₃ H ₇) ₃ | 115 |
| P(n-C ₄ H ₉) ₃ | 131 |
| P(iso-C ₄ H ₉) ₃ | 167 |
| P(n-C ₅ H ₉) ₃ | 139 |
| P(2-n-C ₄ H ₉ OC ₂ H ₄) ₃ | 162 |
| P(2-C ₆ H ₅ C ₂ H ₄) ₃ | 273 |
| P(C ₆ H ₁₁) ₃ | 33 |
| P(CH ₃)(C ₂ H ₅) ₂ | 117 |
| P(CH ₃) ₂ (C ₂ H ₅) | 117 |
| P(CH ₃) ₂ (C ₆ H ₅) | 281 |
| P(C ₂ H ₅) ₂ (C ₆ H ₅) | 300 |
| P(C ₆ H ₁₁) ₂ (2-CNC ₂ H ₄) | 232 |
| P(Cl ₃) ₂ (2-CNC ₂ H ₄) | 291 |
| P(n-C ₄ H ₉) ₂ (2-CNC ₂ H ₄) | 282 |

0 9 8 2 7 / 1 9 6 8

Tabelle 1 Fortsetzung

| <u>LIGAND</u> | <u>$\Delta_{\text{HNP}}(1)$</u> |
|--|--|
| P(n-C ₈ H ₁₇) ₂ (2-CNC ₂ H ₄) | 297 |
| P(p-CH ₃ OC ₆ H ₄) ₃ | 439 |
| P(C ₆ H ₅) ₃ | 573 |
| P(C ₆ H ₅) ₂ (C ₂ H ₅) | 400 |
| P(C ₆ H ₅) ₂ (n-C ₄ H ₉) | 400 |
| -P(O-n-C ₄ H ₉) ₃ | 520 |
| P(OCH ₃) ₃ | 520 |
| P(OC ₆ H ₅) ₃ | 875 |

(1) E. M. Thorsteinson und F. Basolo.
 J. Am. Chem. Soc. 88, 3929-3936 (1966)
 C. A. Streuli, Analytical Chemistry, 32,
 985-987 (1960)

Vergleichsweise umfassen geeignete Klassen an triorganohaltigen Liganden, die erfindungsgemäß verwendbar sind, die Trialkylphosphite, die Triarylphosphite und die Triarylpophphine. Zweckmäßig hat jeder Organoteil im Liganden nicht mehr als 18 Kohlenstoffatome. Die Triarylpophphine sind die bevorzugte Klasse von Liganden. Besondere Beispiele von Liganden, die zur Bildung der Komplex-Katalysatoren geeign sind, umfassen Trimethylphosphit, Tri-n-butylphosphit, Triphenylphosphit, Trinaphthylphosphit, Triphenylphosphin, Trinaphthylphosphin, Phenyldiphenylphosphinit, Diphenylphenylphosphinti, Diphenyltris-(p-chlorphenyl)-phosphin, Tri-(p-methoxyphenyl)-phosphit usw. Der am meisten bevorzugte Ligand ist Triphenylphosphin, da er Komplex-Katalysatoren ergab, die die α -olefinischen Verbindungen bei äußerst zufriedstellenden Reaktionsgeschwindigkeiten wirksam katalysierte und hohe Verhältnisse.

nisse an normalen zu verzweigtkettigen aldehydischen Isomeren lieferten.

Wie erwähnt, sollten die dreiwertigen phosphorhaltigen Liganden einen Δ_{HNP} Wert von mindestens etwa 425 haben. Weiterhin sollten diese Liganden frei von störenden oder sog. sterisch behinderten Gruppen sein. Liganden, wie die Triarylphosphine oder Triarylphosphite, die durch die Anwesenheit "massiger" Gruppen, wie z.B. Phenyl, Tollyl usw., in o-Stellung der Arylteile gekennzeichnet sind, ergeben, wie festgestellt wurde, Katalysatorkomplexe, die erfundungsgemäß ungeeignet sind.

Im neuen erfundungsgemäßen Verfahren werden als Reaktionsteilnehmer α -Olefine mit 2-20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2-10 Kohlenstoffatomen, verwendet. Diese α -Olefine sind durch eine endständige äthylenische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung, die eine Vinylidengruppe, d.h. $CH_2=C-$, oder eine Vinylgruppe, d.h. $CH=CH-$, sein kann, gekennzeichnet. Sie können gerade- oder verzweigt-kettig sein und Gruppen oder Substituenten enthalten, die den Verlauf des erfundungsgemäßen Verfahrens praktisch nicht stören. Die als Reaktionsteilnehmer verwendbaren α -olefinischen Verbindungen sind z.B. Äthylen, Propylen, 1-Buten, 2-Methyl-1-buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten; 1-Octen, 2-Äthyl-1-hexen, 1-Dodecen, 1-Octadecen usw.

Das neue Verfahren erfolgt in Anwesenheit einer katalytisch wirksamen Menge des Komplex-Katalysators. Die Hydroformylierungsreaktion erfolgt bei Verwendung von nur etwa 1×10^{-6} Mol und sogar geringerer Mengen Rhodium (aus dem Komplex-Katalysator) pro Mol α -Olefinbeschickung. Obgleich solche Katalysatorkonzentrationen jedoch anwendbar sind, sind sie nicht besonders zweckmäßig, da die Reaktionsgeschwindigkeit zu langsam und daher nicht wirtschaftlich ist. Die obere Grenze der Katalysatorkonzentration kann bis zu etwa 1×10^{-1} Mol und mehr Rhodium pro Mol α -Olefinbeschickung betragen. Die obere Grenze scheint

- 17 -

jedoch aufgrund der hohen Kosten von metallischen Rhodium und Rhodiumverbindungen mehr von wirtschaftlichen Gründen bestimmt zu werden. Aus solch hohen Konzentrationen scheinen sich keine besonderen Vorteile zu ergeben. Zweckmäßig ist eine Katalysatorkonzentration von etwa 1×10^{-5} Mol bis etwa 5×10^{-2} Mol metallischem Rhodium, insbesondere etwa 1×10^{-4} bis etwa 1×10^{-2} Mol Rhodium, pro Mol-Olefinbeschickung. Wie festgestellt wurde, werden optimale Ergebnisse durch Verwendung einer Katalysatorkonzentration innerhalb des letztgenannten Bereiches erzielt. Offensichtlich kann daher die Konzentration des Komplex-Katalysators über einen weiten Bereich variieren.

Ob der aktive Komplex-Katalysator nun vor der Einführung in die Hydroformylierungszone oder in situ während der Hydroformylierungsreaktion gebildet wird, es ist entscheidend, daß die Reaktion in Anwesenheit von freiem Liganden durchgeführt wird. Die Bezeichnung "freier Ligand" bedeutet, daß die Triorganophosphorverbindungen, wie z.B. Triphenylphosphin, nicht mit dem Rhodiumatom im aktiven Komplex-Katalysator gebunden oder als Komplex vereinigt sind. Ohne an irgendeine Theorie oder einen Mechanismus gebunden werden zu wollen scheint eine aktive Katalysatorverbindung in ihrer einfachsten Form eine solche Konzentration an Triorganophosphorligand und Kohlenmonoxyd zu enthalten, die insgesamt 4 Mol im Komplexbildung mit 1 Mol Rhodium entsprechen. Wie aus der obigen Diskussion entnommen werden kann, ist auch Kohlenmonoxyd (das ursprünglich auch richtig als Ligand klassifiziert wurde) anwesend und komplex mit dem Rhodium im aktiven Katalysator gebunden. In manchen Fällen enthält der aktive Katalysator auch Wasserstoff als Liganden.

In einer zweckmäßigen Ausführungsform erfolgt das erfundungsgemäße Verfahren unter Verwendung einer Hydroformylierungsmischung, die mindestens etwa 2 Mol freien Triorganophosphorliganden pro Mol Rhodium enthält. Vorzugsweise werden

mindestens etwa 10 Mol freier Triorganophosphorligand pro Mol Rhodium verwendet. Die obere Grenze scheint nicht entscheidend zu sein, und seine Konzentration wird weitgehend durch wirtschaftliche Überlegungen bestimmt. Die Verwendung großer Mengen an Ligand wirkt als Koverdünnungsmittel mit den hydroxylhaltigen Kondensationsprodukten.

Ein einmaliges Merkmal der vorliegenden Erfindung sind die außergewöhnlich niedrigen Gesamtdrucke von Wasserstoff und Kohlenmonoxyd, die für ein wirtschaftliches Verfahren notwendig sind. Gesamtdrucke von Wasserstoff und Kohlenmonoxyd unter etwa 31,5 Ata und bis zu 1 Atm. und darunter liefern befriedigende Ergebnisse. Bevorzugt werden Gesamtdrucke unter etwa 17,5 Ata.

Der Kohlenmonoxydteildruck hat sich als wichtiger Faktor im erfindungsgemäßen Verfahren erwiesen. Wie festgestellt wurde, tritt eine merkliche Abnahme im Verhältnis von normalen zu isomeren aldehydischen Produkten auf, wenn der Kohlenmonoxydteildruck sich einem Wert von etwa 75 % des gesamten Gasdruckes ($\text{CO} + \text{H}_2$) nähert. Im bestimmten Fällen kann es jedoch zweckmäßig sein, den Kohlenmonoxydteildruck auf einen Wert über etwa 75 % des gesamten Gasdruckes zu erhöhen. Gewöhnlich ist ein Wasserstoffteildruck zwischen etwa 25-95 % oder mehr, bezogen auf den gesamten Gasdruck ($\text{CO} + \text{H}_2$) zweckmäßig. Gewöhnlich ist ein solcher Gesamtgasdruck geeignet, bei dem der Wasserstoffteildruck größer ist als der Kohlenmonoxydteildruck, wobei z.B. das Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxyd zwischen 3:2 und 20:1 liegt.

Eine andere wichtige Variable des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die äußerst niedrigen Arbeitstemperaturen, die in Verbindung mit den außergewöhnlich niedrigen Arbeitsdrucken und anderen genannten Variablen verwendet werden. Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei Temperaturen von

- 19 -

nur etwa 50°C. bis zu 145°C. mit befriedigenden Ergebnissen durchgeführt werden. Bevorzugt wird eine Temperatur zwischen etwa 60-130°C.

Die Konzentration der α -olefinischen Beschickung kann über einen äußerst weiten Bereich variiert werden. So kann man Verhältnisse von α -olefinischer Beschickung zu Komplex-Katalysator zwischen etwa 1200:1 bis etwa 1:8 verwendet. Diese Verhältnisse sind jedoch nur illustrativ, und erfindungsgemäß können höhere sowie niedrigere Verhältnisse verwendet werden.

Die Verweilzeit kann von einigen Minuten bis zu einigen Stunden variiert werden, was selbstverständlich in gewissem Maß von der Reaktionstemperatur, dem ausgewählten α -olefinischen Reaktionsteilnehmer, dem Katalysator und dem Liganden, der Konzentration des Liganden, dem Gesamtgasdruck und den durch seine Komponenten ausgeübten Teildrucken und andere Faktoren beeinflusst wird. In der Praxis wird die Reaktion so lange durchgeführt, wie es zur Hydroformylierung des α - oder endständigen äthylenischen Bindung des α -olefinischen Reaktionsteilnehmers notwendig ist.

Die Herstellung der in der erfindungsgemäßen Hydroformylierung verwendeten Katalysatoren ist in der Literatur beschrieben. Ein geeignetes Verfahren besteht im Vereinigen des Rhodiumsalzes einer organischen Säure mit dem Liganden, wie Triphenylphosphit, Triphenylphosphin usw., in flüssiger Phase. Dann kann der Wertigkeitszustand des Rhodiums durch Hydrieren der Lösung vor der Verwendung der Katalysatoren reduziert werden. Die Katalysatoren können auch aus einem Kohlenmonoxydkomplex von Rhodium hergestellt werden. Geht man von z.B. Dirhodiumoctacarbonyl aus und erhitzt diese Substanz mit dem Liganden ^{so} ersetzt der Ligand eines oder mehrere der Kohlenmonoxydmoleküle und liefert so den gewünschten Katalysator. Man kann auch von einem ausgewählten Liganden und metallischem Rhodium oder einem Oxyd des Rhodiums

ausgehen und den aktiven Katalysator während der Hydroformylierung *in situ* herstellen.

Das Hydroformylierungsverfahren kann kontinuierlich, halbkontinuierlich oder absatzweise durchgeführt werden. Gegebenenfalls kann der Katalysator der Hydroformylierungszone absatzweise, kontinuierlich und/oder in Anteilen zugefügt werden. Die aldehydischen Produkte können von der Hydroformylierungsmischung z.B. durch Abkühlen des Ausflusses aus der Hydroformylierungszone, und Hindurchleiten durch ein Reduzierventil, in welchem der Druck wesentlich verringert wird, z.B. auf atmosphärischem Druck, gewonnen werden. Danach wird der Ausfluß durch einen ersten Langrohrverdampfer geleitet, um Wasserstoff, Kohlenmonoxyd, nicht umgesetzte α -olefinische Reaktionsteilnehmer usw., bei Zimmertemperatur zu entfernen, und dann in ein zweites langes Rühr eingeführt, das bei etwa 1—760 mm Hg auf erhöhten Temperaturen, wie z.B. etwa 100°C. oder weniger als etwa 160°C. oder mehr, gehalten wird (wobei die Arbeitsbedingungen hauptsächlich von der Art der aldehydischen Produkte abhängen), um so über Kopf die Aldehyde abzustrippen oder/zu gewinnen. Die verbleibende flüssige Fraktion umfaßt etwas nicht gewonnenes aldehydisches Produkt, den freien Triorganophosphorliganden, etwa hoch siedende Kondensationsprodukte und Rhodium.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die vorliegende Erfindung, ohne sie zu beschränken.

2062703

- 21 -

In den folgenden Beispielen 1 bis 10 wurde jeweils ein Druckgefäß von 200 ccm oder 775 ccm Kapazität verwendet. Die Gefäße wurden in einem Ölbad erhitzt und durch magnetische Rührer gerührt. Das Verfahren wurde wie folgt durchgeführt; gemessene Mengen an Lösungsmittel, Octen-1, Triorganophosphorligand und Rhodiumkomplex wurden in das Reaktionsgefäß gegeben, dieses wurde verschlossen, mit Kohlendioxyd durchgespült und unter Rühren auf etwa 80°C. erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde das Gefäß abwechselnd mit 0,7 atü Kohlenmonoxyd und dann mit 0,7 atü Wasserstoff beschickt, bis jedes Gas einen Druck von 2,1 atü erreicht hatte. Der Druck wurde während der gesamten Reaktion durch Zugabe von jeweils 0,35 atü Kohlenmonoxyd und Wasserstoff auf 4,2-4,9 atü gehalten, wann immer er unter 4,2 atü abfiel. Die Reaktionszeit betrug etwa 60 Minuten, der gesamte Druckabfall 7,7 atü. Nach Abkühlen des Gefäßes auf Zimmertemperatur und Entlüften wurde die Reaktionsmischung direkt durch Gas/Flüssigkeits-Teilungschromatographie analysiert. Die entsprechenden Daten sind in Tabelle I aufgeführt.

109827/1968

Tabelle I

| Beisp. Lösungsmittel | ccm | Verhältn. (a) | Aussehen der Reaktionsemischung | | |
|----------------------------|-------|---------------|---------------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| | | | zu Reakt. beginn | während der Reaktion 80°C. | nach der Reaktion 22°C. |
| 1 Xylool | 150+ | 8,3 | klar | klar | leicht wolkig |
| 2 Tributylamin | 150+ | 4,7 | Komplex | nie völlig löslich | |
| 3 Äthylbenzoat | 150+ | 9,7 | klar | leicht wolkig | leicht wolkig |
| 4 2-Methyl-5-äthyl-Pyridin | 150+ | 5,3 | wolkig | wolkig | Niederschlag |
| 5 Diäthylsuccinat | 40++ | 8,4 | wolkig | wolkig | sehr wolkig |
| 6 Methylisobutylketon | 40++ | 10,0 | wolkig | wolkig | sehr wolkig |
| 7 Acetonitril | 40++ | 12,0 | wolkig | wolkig | wolkig |
| 8 tert.-Butanol | 40+++ | 6,1 | wolkig | wolkig | Niederschlag |
| 9 n-Butanol | 40+++ | 7,0 | wolkig | klar | Niederschlag |
| 10 N,N-Dimethylanilin | 40+++ | 4,7 | wolkig | fast klar | leicht wolkig |

(a) = Verhältnis von normalem zu iso C₉ Aldehyd

+= Hydroformylierung von 15 g Octen-1 unter Verwendung von 0,4 g HRh(CO)(PPh₃)₃ und 3,0 g P(OPh)₃
 ++= Hydroformylierung von 3,6 g Octen-1 unter Verwendung von 0,1 g HRh(CO)(PPh₃)₃ und 0,95 g P(OPh)₃
 +++= Hydroformylierung von 3,6 g Octen-1 unter Verwendung von 0,1 g HRh(CO)(PPh₃)₃ und 1,0 g PPh₃

109827 / 1968

Beispiel 11

Eine Lösung aus 174 g n-Tridecanal, 34 g Triphenylphosphin und 0,27 g $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ wurde unter einer Stickstoffatmosphäre 65 Stunden auf 130°C. erhitzt. Die Analyse nach wieder Zeit zeigte, daß 50 g n-Tridecanal unter Bildung hoch siedender flüssiger Kondensationsprodukte reagiert hatte.

Die obige Lösung wurde in einen 3-l-Autoklaven gegeben. Es wurde 1 Mol Octen-1 zugefügt, der Autoklav wurde verschlossen und mit jeweils 3,5 atü Kohlenmonoxyd und Wasserstoff unter Druck gesetzt. Der Autoklav wurde unter Schütteln auf 80°C. erhitzt. Die Temperatur wurde auf 80-82°C. gehalten, und der Druck wurde durch periodische Zugabe einer 1:1 Gasmischung aus H_2 und CO zwischen 7-8,4 atü gehalten. Nach 110 Minuten hörte die Gasabsorption auf, und Gefäß und Inhalt wurden abgekühlt und die überschüssigen Gase entlüftet. Dampfphasenchromatographie des Produktes zeigte, daß n-Nonanal und α -Methyloctanal in einem Verhältnis von 7,3:1 gebildet werden waren.

Beispiel 12

Durch 2 Wochen langes Erhitzen von n-Butyraldehyd auf 100-110°C. wurden hoch siedende flüssige Kondensationsprodukte hergestellt. Nicht umgesetzter n-Butyraldehyd wurde durch Blitzverdampfung bei verminderter Druck entfernt. Die hoch siedenden flüssigen Kondensationsprodukte enthielten etwa 80 Gew.-% des Trimeren III, Trimeren IV und Tetrameren VII; etwa 20 Gew.-% Aldol I und substituierte Acrolein II und sehr geringe Mengen an Tetramerem V und Tetrameren VI.

Es wurde eine Lösung hergestellt, die laut Analyse 8,2 Gew.-% Cyclohexanon, 74,6 Gew.-% hoch siedende flüssige Kondensationsprodukte, 16,5 Gew.-% Triphenylphosphinliganden und 488 Teile pro Mill. Rhodium (als Metall analysiert,

jedoch als $\text{HRh}(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_3$ anwesend) enthielt. Diese Lösung wurde bei einer Geschwindigkeit von 1240 g/std in einen kontinuierlichen 2-l-Reaktor eingeführt. In den Reaktor wurde Propylen mit einer Geschwindigkeit von 129 g/std eingeführt. Die Temperatur wurde auf 97°C. gehalten und der Wasserstoffteildruck betrug 13,58 atü und der Kohlenmonoxydteildruck 1,428 atü. Der Reaktorausfluß enthielt N-Butyraldehyd und Isobutyraldehyd in einem Verhältnis von 9,1:1.

Beispiel 13

In einen 7,2 l Rührreaktor wurde kontinuierlich die folgende Beschickung eingeführt:

| | |
|-------------------|--------------|
| Wasserstoff | 670 l/std |
| Kohlenmonoxid | 297 l/std |
| Propylen | 950 g/std |
| Katalysatorlösung | 3000 ccm/std |

Die Katalysatorlösung war ein Rückführungsstrom und enthielt 490 Teile pro Mill. Rhodium, berechnet als Metall, jedoch in Form von $\text{HRh}(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_3$, 6,2 Gew.-% an während der Abspippstufe nicht entfernten Butyraldehydprodukten, 12,4 Gew.-% Triphenylphosphin und hoch siedende flüssige Kondensationsprodukte, die vorherrschend aus dem Trimeren III, Trimeren IV und Tetrameren VII und geringeren Mengen an Dimerem V und Tetramerem VI bestanden.

Reaktor und Inhalt wurden mittels einer inneren, mit Wasserdampf und Kühlwasser beschickten Schlange auf 110°C. gehalten. Der Gesamtdruck betrug 5,74 atü, die Teildrucke waren wie folgt: CO = 0,7 ata, H₂ = 2,59 ata und C₃H₆ = 2,59 ata.

Der Reaktorausfluß wurde abgekühlt und dann durch ein Reduzierventil geführt, in welchem der Druck auf atmosphärischen Druck vermindert wurde. Dann wurde die flüssige Reaktionsmischung durch einen Langrohrverdampfer aus rost-

- 25 -

freiem Stahl geleitet, in dem überschüssiges H₂, CO und C₃H₆ bei Zimmertemperatur entfernt wurden. Dann wurde die flüssige Reaktionsmischung durch einen auf etwa 130°C. gehaltenen weiteren Langrohrverdampfer geführt, um über Kopf den größten Teil der n- und Isobutyraldehyde zu entfernen, die mit einer Geschwindigkeit von 1000 ccm/std gebildet wurden, und zwar in einem Verhältnis von 10,5:1. Die flüssige vom Boden des Verdampfers gewonnene Lösung ist die oben genannte Katalysatorlösung, die mit der angegebenen Geschwindigkeit zum Reaktor zurückgeführt wurde.

Dieser Versuch wurde ununterbrochen 720 Stunden lang fortgesetzt, ohne daß sich ein merklicher Verlust an Rhodium oder an Katalysatoriwirksamkeit zeigte.

Beispiel 14

Zur Hydroformylierung von 1-Nonen wurde 1-Nonen mit einer Geschwindigkeit von 2,81 kg/std in den Reaktor eingeführt. Die Beschickungsgeschwindigkeiten von Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Katalysatorlösung sowie die Teildrucke von Kohlenmonoxid und Wasserstoff und die Hydroformylierung waren praktisch wie in Beispiel 13. Der zweite Langrohrverdampfer wurde jedoch bei einem Druck von etwa 2 mm Hg auf etwa 130°C. gehalten, um die n- und Isodecaldehydprodukte abzudampfen, deren Verhältnis etwa 7:1 betrug. Die Rückführungs-, d.h. die Katalysatorlösung enthielt etwa 10 Gew.-% Decanale, etwa 12 Gew.-% Triphenylphosphin und hoch siedende flüssige Kondensationsprodukte vorherrscheind aus dem Trimeren III, Trimeren IV und Tetrameren VII und geringeren Mengen an Dimerem II und Tetramerem VI.

Nach 250 Stunden ununterbrochenen Arbeitens zeigte sich kein Verlust an Rhodium oder Katalysator-wirksamkeit.

Patentansprüche

1. Hydroformylierungsverfahren zur Herstellung oxygenierter, an normalen Aldehyden reicher Produkte, bei dem man ein α -Olefin mit 2-20 Kohlenstoffatomen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Anwesenheit einer katalytischen Menge eines Komplexkatalysators, der im wesentlichen aus Rhodium in Komplexkombination mit Kohlenmonoxid und einem Triorganophosphorliganden besteht, wobei jeder Organoteil einwertig durch ein Kohlenstoffatom oder ein aliphatisches ätherisches Sauerstoffatom an das Phosphoratom gebunden ist, das Phosphoratom ein verfügbares Elektronenpaar besitzt und der Triorganophosphorligand einen Δ_{HNP} Wert von mindestens etwa 425 hat, in einer Menge von mindestens 2 Mol freiem Triorganophosphorliganden gemäß obiger Definition pro Mol Rhodium bei einer Temperatur zwischen etwa 50-145°C., einem Gesamtdruck aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff unter etwa 31,5 ata und einem dem Kohlenmonoxid zuzuschreibenden Teildruck nicht über etwa 75 % des Gesamtdruckes umsetzt, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydroformylierung in Anwesenheit hoch siedender flüssiger, an hydroxylischen Verbindungen reicher Kondensationsprodukte als Lösungsmittel für den Rhodiumkomplex-Katalysator durchführt.

2.- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Triorganophosphorligand Triarylphosphin verwendet wird.

3.- Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der dem Wasserstoff zuzuschreibende Teildruck größer ist als der Kohlenmonoxydteildruck.

4.- Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Rhodiumverbindung in den hoch siedenden flüssigen, an hydroxylischen Verbindungen reichen Kondensationsprodukten als Lösungsmittel gelöst einführt.

- 27 -

5.- Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Rhodiumverbindung in einer Mischung aus hoch siedenden flüssigen Kondensationsprodukten und einem Triorganophosphorliganden gelöst eingeführt wird.

6.- Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als α -Olefin Propylen verwendet wird.

7.- Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der dem Wasserstoff zuzuschreibende Teildruck zwischen etwa 25-95 %, bezogen auf den Gesamtdruck aus Wasserstoff und Kohlenmonoxyd, liegt.

8.- Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, ein Triorganophosphorligand verwendet wird, in dem das Phosphoratom dreiwertig ist und jeder Organoteil aus (i) Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen oder (ii) Kohlenstoff-, Wasserstoff- und aliphatischen ätherischen Sauerstoffatomen besteht, wobei jeder Organoteil einwertig durch ein Kohlenstoffatom oder ein aliphatisches ätherisches Sauerstoffatom an das Phosphoratom gebunden ist und der Triorganophosphorligand einen Δ HNP Wert von mindestens 425 hat.

9.- Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man den aktiven Rhodiumkomplex-Katalysator in hoch siedenden flüssigen Kondensationsprodukten gelöst zur Hydroformylierung zurückführt.

10.- Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Rückführungsstrom den Rhodiumkomplexkatalysator in einer Mischung aus hoch siedenden flüssigen Kondensationsprodukten, Triorganophosphorliganden und aldehydischen Produkten gelöst enthält.

2062703

- 28 -

11.- Verfahren nach Anspruch 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als Triorganophosphorligand Triphenylphosphin, als α -Olefin Propylen verwendet und die aldehydischen Produkte Butyraldehyde sind, die an normalem Butyraldehydisomeren reich sind.

Der Patentanwalt:

W. Lippmann
U.

109827/1968

This Page Blank (uspto)